

## Modifikasi Elektrode *Glassy Carbon* Dengan Nanopartikel Emas Dan Aplikasinya Untuk Mendeteksi Kromium(VI) Secara Voltametri Pulsa Differensial

Santhy Wyantuti, Mahendra Permadi, Diana Hendrati, Yeni Wahyuni Hartati  
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung-Sumedang km 21  
Jatinangor Sumedang, Jawa Barat

Email: [Santhy.wyantuti@unpad.ac.id](mailto:Santhy.wyantuti@unpad.ac.id)

**Abstract:** *Chromium(VI) is very toxic and has been classified as a carcinogen in humans breathing. Purpose of this experiment is to analyze chromium(VI) in voltammetry using a glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles. Voltammetry method is a method of measuring the current generated from a given potential to the working electrode so that the electrode can be widely modified work. The procedures were produce pencil graphite electrode that was coated by gold nanoparticles and measured chromium(VI) signal. From this study obtained a detection limit of 12.70 ppm and 99.99% precision measurement and measurement of 0.8 V deposition potential, deposition time of 120 seconds and a scan rate of 0.01 V/s optimum.*

**Keywords:** *glassy carbon electrode, chromium(VI), gold nanoparticles, voltammetry.*

### 1. PENDAHULUAN

Penggunaan kromium yang begitu luas dalam perindustrian, menimbulkan dampak negatif bagi lingkungan tanah, udara, dan terutama lingkungan air yang sangat vital bagi kehidupan manusia apabila tidak dikendalikan dengan baik. Senyawa kromium pada sumber-sumber air alam ataupun air limbah industri dapat berada dalam bentuk kromium(III) dan kromium(VI) yang mempunyai sifat berbeda. kromium(III) esensial bagi mamalia untuk metabolisme gula, protein, dan lemak. Senyawanya lebih stabil di air serta sifat racunnya tidak terlalu besar, sedangkan kromium(VI) bersifat sangat beracun dan sangat oksidatif (Saha dkk., 2012). Dengan terjadinya pencemaran lingkungan, kadar logam kromium(VI) yang masuk ke dalam tubuh manusia dapat meningkat melebihi kadar normal (kadar normal : 0,05 mg/kg berat badan) (Li dan Kim, 2009). Terdapat perbedaan yang signifikan dalam toksisitas, reaktivitas dan bioavailabilitas antara kromium(III) dengan kromium(VI). Oleh karena itu, penting untuk membedakan antara kromium(III) dengan kromium(VI). Selain itu, diperlukan metode analisis yang sensitif serta spesifik untuk membedakan keduanya. Analisis kromium dengan menggunakan metode elektrokimia terus mengalami perkembangan seiring meningkatnya jenis kebutuhan pengukuran (Saha dkk, 2012; Hong dkk, 2012; Jin dkk, 2014). Perkembangan ini

menghasilkan berbagai modifikasi pada elektrode kerja, salah satunya adalah elektrode berbasis karbon, yang kemudian dapat diaplikasikan untuk keperluan analisis (Bui dkk, 2012; Dai dkk, 2006). Kinerja dari metode voltametri sangat dipengaruhi oleh material elektrode kerja. Elektrode berbasis karbon sekarang ini sangat berkembang dalam bidang elektroanalisis karena memiliki beberapa keunggulan, yaitu rentang potensial yang luas, arus latar rendah, inert, dan cocok digunakan untuk bermacam-macam sensor (Wang, 2007). Sehingga elektrode yang digunakan dalam penelitian ini adalah salah satu elektrode berbasis karbon yaitu elektrode *glassy carbon*. Namun elektrode *glassy carbon* tidak sensitif terhadap kromium(VI), maka sangat diperlukan suatu perlakuan awal pada permukaannya, salah satunya dengan memodifikasi permukaan elektrode dengan suatu materi tertentu agar sensitif terhadap kromium(VI). Salah satu alternatif memodifikasi elektrode kerja adalah dengan menggunakan nanopartikel emas. Perkembangan dalam penggunaan material berukuran nano membuat terobosan pada analisis menggunakan teknik elektrokimia, salah satunya elektrode berbasis nanotube, telah menunjukkan adanya peningkatan sensitivitas yang tinggi (Bui dkk., 2012; Dai dkk, 2006). Hal tersebut merupakan dasar dibuatnya elektrode jenis lain yang berbasis nanopartikel emas, mengingat selama ini kedua elektrode tersebut berkompetisi untuk digunakan dalam analisis elektrokimia. Keuntungan lain dari nanopartikel emas dibanding karbon nanotube adalah cara pembuatannya yang lebih sederhana (Li dkk., 2010). Modifikasi permukaan elektrode *glassy carbon* dengan nanopartikel emas menyajikan keuntungan dalam bidang sensor karena dapat membantu transfer elektron lebih baik antara permukaan elektrode *glassy carbon* dengan kromium(VI).

## 2. METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan yang digunakan dalam pembuatan nanopartikel emas adalah hidrogen tetrakloroaurat(III) trihidrat ( $\text{HAuCl}_4$  p.a., Au 49%), natrium sitrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  p.a) dari Merck, natrium borohidrida ( $\text{NaBH}_4$  98%) dari Aldrich. Bahan lain yang digunakan antara lain kalium dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  p.a), asam klorida (HCl 37%) dari Aldrich dan akuabides. Semua larutan diencerkan dengan menggunakan akuabides.

### Alat

Alat yang digunakan dalam modifikasi elektrode *glassy carbon* dengan nanopartikel emas adalah elektrode *glassy carbon* serial ET074-0123 dari Edaq, elektrode pembanding Ag/AgCl serial 6.0724.140 dari Metrohm, dan potensiostat Metrohm<sup>®</sup>  $\mu$ Autolab type III.

### Metode

#### Pembuatan Nanopartikel Emas

Larutan asam kloroaurat 1,0 mM dipipet sebanyak 15 mL kemudian ditambahkan 5 mL akuabides dan diaduk diatas *magnetic stirrer* selama 5 menit. Kemudian ditambahkan larutan natrium sitrat 0,1 M sebanyak 0,5 mL dan kembali diaduk di atas *magnetic stirrer* selama 5

menit. Kemudian ditambahkan larutan natrium borohidrat 0,1 M setiap 50  $\mu\text{L}$  sambil diaduk diatas *magnetic stirrer* hingga terjadi perubahan warna larutan menjadi ungu kemudian larutan natrium borohidrat ditambahkan setiap 10  $\mu\text{L}$  hingga koloid nanopartikel emas telah terbentuk yang ditandai dengan warna koloid berwarna merah bening. Setelah itu dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Nanopartikel emas berada pada  $\lambda = 519 \text{ nm}$  (Dai dkk, 2006).

### **Modifikasi Elektrode *Glassy Carbon* dengan Nanopartikel Emas**

Permukaan elektrode *glassy carbon* yang akan dimodifikasi digosokkan pada padatan alumunium oksida 0,5  $\mu\text{m}$  di atas kertas amplas 1000 mesh, kemudian disonikasi dalam etanol dan akuabides masing-masing selama 5 menit lalu dikeringkan. Permukaan elektrode *glassy carbon* yang telah dibersihkan dicelupkan ke dalam larutan amonium hidroksida, kemudian diradiasi dibawah sumber UV dengan  $\lambda = 254 \text{ nm}$  selama 6 jam, lalu elektrode diangkat dibilas dengan akuabides dan dikeringkan, selanjutnya dicelupkan pada koloid nanopartikel emas selama 24 jam.

Setelah proses pencelupan selesai, elektrode dibilas dengan akuades. Elektrode yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas ini selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

### **Pengukuran Voltametri Menggunakan Elektrode Modifikasi**

Mula-mula dilakukan optimasi waktu deposisidan potensial deposisi kemudian dilakukan pengukuran kromium(VI) dengan berbagai konsentrasi pada kondisi optimum sehingga menghasilkan voltammogram yang diolah menjadi kurva baku dan parameter analitiknya.

### **Penentuan rentang konsentrasi linier kromium(VI) dan keterulangan**

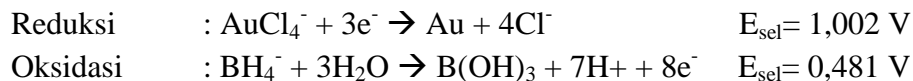
Penentuan kurva kalibrasi linier pada elektrode *glassy karbon* yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi kromium(VI) 2; 20; 30; 60 dan 100 ppm dengan larutan elektrolit pendukung HCl 0,1 M. Dikarakterisasi secara elektrokimia menggunakan teknik voltametri pulsa differensial dengan kisaran potensial +1,5V sampai 0,5 V terhadap Ag/AgCl. Potensial, waktu deposisi dan *scan rate* dilakukan pada hasil optimasi dan modulasi amplitudo 0,05 V.

## **3. HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Karakterisasi Nanopartikel Emas**

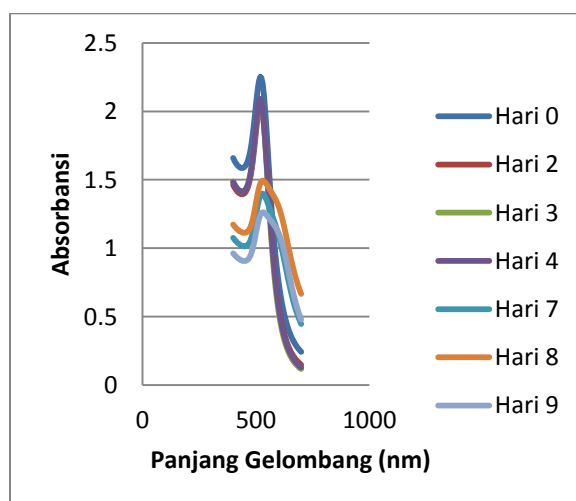
Agar dihasilkan ukuran nanopartikel emas yang memiliki ukuran kurang dari 20 nm, maka ditambahkan suatu pereduksi yang lebih kuat yaitu  $\text{NaBH}_4$ . Penambahan larutan  $\text{NaBH}_4$

dihentikan ketika larutan sudah menunjukkan pengukuran panjang gelombang 519 nm. Koloid AuNP yang terbentuk berwarna merah seperti pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Koloid nanopartikel emas

Koloid nanopartikel emas (Gambar 1) setelah dikarakterisasi menghasilkan rentang panjang gelombang adalah 500-550 nm pada spektrofotometer UV-Visible.

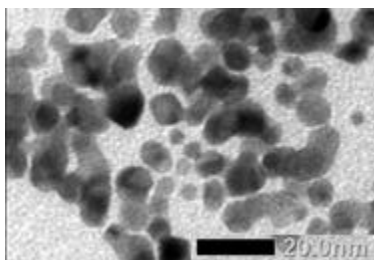


**Gambar 2.** Kurva kestabilan nanopartikel emas dari hari ke 0 sampai hari ke 9

Dari hasil pengamatan menggunakan spektrofotometer UV-Vis kestabilan AuNP  $\pm 4$  hari karena terjadi perubahan warna koloid yang signifikan yaitu menjadi hitam dan kenaikan

panjang gelombang menjadi 534 nm pada hari ke 7 dilihat pada Gambar 2. Kestabilan nanopartikel tersebut mengindikasikan bahwa sitrat merupakan *capping agent* yang cukup baik untuk digunakan sebagai zat penstabil. Sitrat cukup mampu menahan terjadinya agregasi antara nanopartikel emas. Meskipun demikian, perlahan tapi pasti, nanopartikel emas tetap akan saling beragregasi, sehingga ukurannya semakin lama semakin besar. Hal ini ditandai dari warna koloid nanopartikel yang awalnya merah *ruby* setelah disimpan cukup lama berubah menjadi ungu sampai kemudian berubah menjadi warna hitam.

Nanopartikel emas yang dibuat ini relatif stabil karena adanya natrium sitrat yang bertindak sebagai zat penstabil (*capping agent*). Natrium sitrat menstabilkan nanopartikel emas secara elektrostatik (Zhao, dkk 2012). Muatan negatif dari ion sitrat yang teradsorpsi pada permukaan nanopartikel emas akan dapat mencegah terjadinya agregasi antar sesama nanopartikel karena adanya gaya tolakan antar muatan negatif pada permukaannya. Nanopartikel emas juga dikarakterisasi menggunakan *Transmission Electron Microscope* (TEM) untuk mengetahui ukuran dan bentuk dari AuNP yang terbentuk.

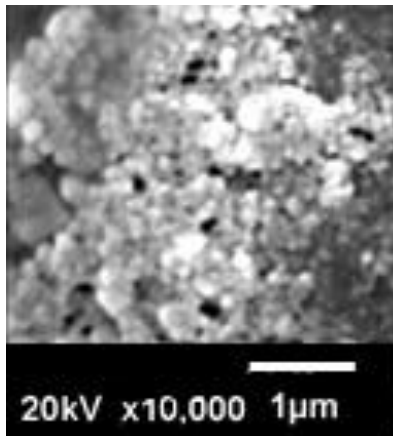


**Gambar 3.** Hasil karakterisasi nanopartikel emas dengan TEM

Gambar 3 adalah hasil TEM dari nanopartikel emas. Dari gambar tersebut, tampak AuNP yang terbentuk berukuran  $\pm 20$  nm. Hal ini menunjukkan  $\text{NaBH}_4$  dapat mereduksi  $\text{Au}^{3+}$  menjadi  $\text{Au}^0$ . Namun AuNP yang terbentuk berbentuk *cluster* atau kelompok hal ini disebabkan karena peran dari natrium sitrat yang tidak terlalu kuat untuk mereduksi sehingga masih memungkinkan terjadinya agregat AuNP.

### **Elektrode *Glassy Carbon* yang Dimodifikasi dengan Nanopartikel Emas**

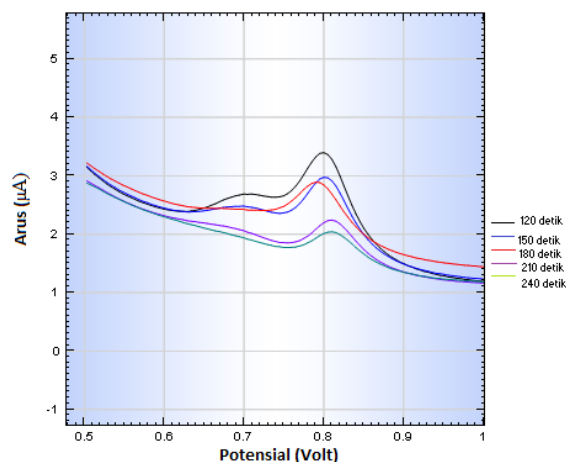
Elektrode *glassy carbon* yang telah dimodifikasi selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) EDS yang dapat memberikan informasi mengenai ukuran AuNP yang menempel pada permukaan GCE (Gambar 4.). Selain itu juga, SEM-EDS dapat menginformasikan kadar AuNP yang menempel pada permukaan GCE yaitu 11,55%.



**Gambar 4.** Hasil karakterisasi permukaan GCE yang dimodifikasi AuNP menggunakan SEM-EDS.

#### Respon Arus Voltametri Menggunakan Elektrode Modifikasi

Waktu deposisi adalah waktu yang dibutuhkan untuk mereduksi Cr(VI) yang ada pada larutan menjadi Cr(III) pada permukaan elektrode. Untuk mendeteksi Cr(VI) pada konsentrasi yang rendah, dibutuhkan waktu yang lebih lama. Pada konsentrasi Cr(VI) yang lebih tinggi dapat digunakan waktu deposisi yang singkat untuk mencegah terjadinya penjumlahan pada permukaan elektrode. Oleh karena itu diperlukan penentuan waktu deposisi optimum.

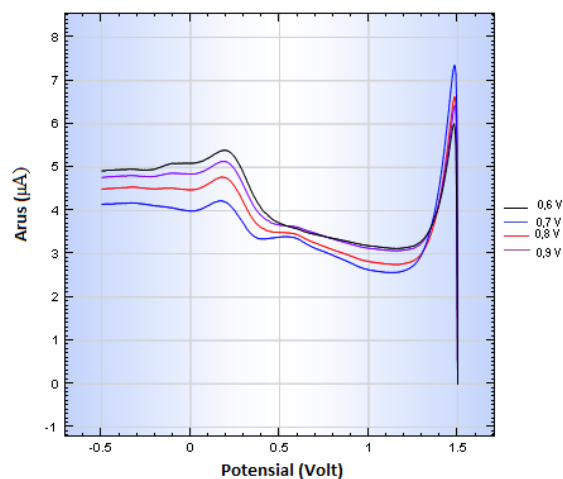


**Gambar 5.** Voltammogram variasi waktu deposisi pada larutan kromium(VI) 40 ppm dengan potensial deposisi 0,8 V, scan rate 0,05 V/s dan modulasi amplitudo 0,05 V.

Dari Gambar 5. dapat dilihat bahwa dengan bertambahnya waktu deposisi maka arus yang dihasilkan semakin besar. Hal ini dikarenakan dengan bertambahnya waktu deposisi maka kesempatan untuk mereduksi Cr(VI) yang ada dalam larutan menjadi Cr(III) akan semakin

besar, sehingga akan semakin banyak Cr(VI) yang dapat direduksi. Dengan demikian jumlah Cr(III) yang berinteraksi dengan partikel nano emas pada permukaan elektrode akan semakin banyak.

Waktu deposisi berpengaruh terhadap tinggi arus puncak. Tinggi arus puncak tinggi pada waktu deposisi 120 detik karena kromium(VI) yang terikat hampir seluruhnya mengalami reduksi dari kromium(VI) menjadi kromium(III). Pengukuran dengan waktu deposisi 150 detik mengalami penurunan sehingga larutan hampir menjadi kromium(III). Arus puncak meningkat pada waktu deposisi 210 detik. Sedangkan, waktu deposisi 180 detik arus puncak yang dihasilkan mengalami penurunan, hal tersebut dikarenakan waktu deposisi yang kurang optimal sehingga menyebabkan kromium(VI) belum tereduksi sempurna dalam proses deposisi sehingga tidak lagi mengukur secara optimal. Dan mengalami kenaikan pada waktu deposisi 210 namun tinggi arus masih dimiliki waktu deposisi 120 detik. Variasi waktu deposisi ini bertujuan untuk mendapatkan waktu deposisi optimum untuk mendapatkan kondisi yang tepat untuk pengukuran kromium(VI). Waktu deposisi optimum untuk analisis kromium(VI) 40 ppm dengan larutan elektrolit pendukung asam klorida adalah 120 detik.



**Gambar 6.** Voltammogram variasi potensial deposisi pada larutan kromium(VI) 40 ppm dengan waktu deposisi 120 detik, *scan rate* 0,05 V/s dan modulasi amplitude 0,05 V. Warna hitam 0,6 V, warna ungu 0,7 V, warna merah 0,8 V, dan warna biru 0,9 V.

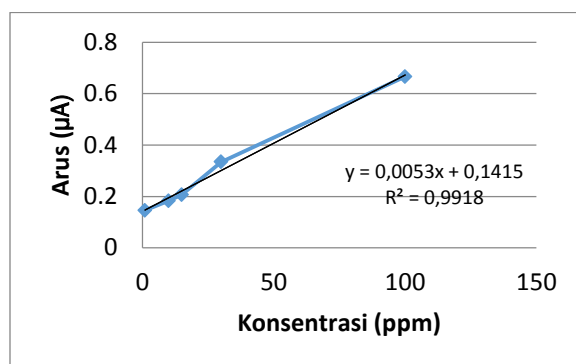
Dari Gambar 6 dapat dilihat bahwa semakin besar potensial deposisi yang diberikan maka arus yang dihasilkan akan semakin besar. Hal ini karena semakin besar potensial deposisi yang diberikan maka kemampuan untuk mereduksi kromium(VI) yang ada dalam larutan menjadi kromium(III) akan semakin besar sehingga akan semakin banyak kromium(VI) yang tereduksi menjadi kromium(III), dengan demikian akan semakin banyak jumlah kromium(III) yang berinteraksi dengan nanopartikel emas pada permukaan elektrode sehingga pada saat proses

stripping akan semakin banyak pula kromium(III) yang akan dioksidasi kembali menjadi kromium(VI).

Arus terus meningkat sampai pada potensial +0,8V, namun, setelah potensial deposisi +0,8V terjadi penurunan arus. Hal ini menunjukkan bahwa pada potensial deposisi +0,8V semua kromium (VI) telah tereduksi secara optimal menjadi kromium(III). Pada potensial deposisi yang lebih besar, akan memungkinkan terjadinya persaingan reduksi antara kromium(VI) menjadi kromium(III) dengan reduksi ion hidrogen menjadi gas hidrogen yang dapat menutupi permukaan elektrode sehingga arus oksidasi akan menurun.

#### Aplikasi Sebagai Sensor Kromium(VI)

Elektrode *glassy carbon* yang telah dimodifikasi menunjukkan peningkatan arus seiring dengan kenaikan konsentrasi larutan kromium (Gambar 7). Hal ini dikarenakan dengan bertambahnya konsentrasi kromium(VI) yang ada pada larutan menjadi kromium(III) pada permukaan elektrode. Dari hasil pengukuran sinyal kromium(VI) didapat limit deteksi sebesar 12,70 ppm dengan presisi sebesar 99,99%.



**Gambar 7.** Kurva kalibrasi variasi konsentrasi kromium(VI) dengan potensial deposisi 0,8 V, waktu deposisi 120 detik, *scan rate* 0,05 V/s dan modulasi amplitudo 0,05 V

#### 4. PENUTUP

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, potensial deposisi optimum 0,8 V dan waktu deposisi optimum 120 detik untuk analisis kromium(VI) pada elektrode *glassy carbon* yang dilapisi nanopartikelemas. Elektrode *glassy carbon* yang dimodifikasi nanopartikel emas untuk menganalisis kromium(VI) secara voltammetri pulsa differensial menghasilkan limit deteksi sebesar 12,70 ppm dan presisi pengukuran 99,99%.



## DAFTAR PUSTAKA

- Bui, M. N., C.A. Li, K.N. Han, X. Pham, G.H. Seong. 2012. Simultaneous detection of ultratrace lead and copper with gold nanoparticles patterned on carbon nanotube thin film. *Analyst*. 137: 1888–94.
- Dai X., R.G. Compton. 2006. Direct electrodeposition of gold nanoparticles onto indium tin oxide film coated glass: Application to the detection of arsenic(III). *Anal. Sci.* 22: 567–70.
- Hong, J., W. Wang, K. Huang, W.-Y. Yang, Y.-X. Zhao, B.-L. Xiao. 2012. A highly efficient nano-cluster artificial peroxidase and its direct electrochemistry on a nano complex modified glassy carbon electrode. *Anal. Sci.* 28: 711–6.
- Jin, W., G. Wu, A. Chen. 2014. Sensitive and selective electrochemical detection of chromium (VI) based on gold nanoparticle-decorated titania nanotube arrays. *Analyst*. 139: 235–41.
- Ly, S. Y. and M. J. Kim. 2009. Diagnostic assay of chromium(VI) in the ex vivo fluid of the urine of a smoker using a fluorine-doped handmade sensor. *Journal of Clinical Laboratory Analysis*. 23: 82-87.
- Li, Y., H. J. Schluesener, S. Xu. 2010. Gold nanoparticle-based biosensors. *Gold Bulletin*. 43: 29-41.
- Saha, K., S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, V.M. Rotello. (2012). Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chem. Rev.* 112: 2739–79.
- Miller, J. C. and J. N. Miller. (2000). *Statistic and Chemometric for Analytical Chemistry*. 4th edition. New York:Ellis Hardwood.
- Zhao, P., M. Grillaud, L. Salmon, J. Ruiz, D. Astruc. 2012. Click functionalization of gold nanoparticles using the very efficient catalyst copper(I)(Hexabenzyl)tris(2-aminoethyl)-amine bromide. *Advance Synthesis & catalysis*. 354: 1001-1011.